

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-117287

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl. G03G 9/113

(21)Application number : 11-298890

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1999

(72)Inventor : SUZUKI KOSUKE
MOCHIZUKI MASARU
ASAHINA YASUO
SUZUKI TOMOMI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-component developer carrier which is free from toner spent on the carrier surface and from peeling of a resin coating film, and thereby, which can form a fine image.

SOLUTION: In the electrophotographic carrier having at least a resin coating film, the resin coating film contains an electrification controlling agent and a resin component prepared by crosslinking a thermoplastic resin and a guanamine resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



6 2 0 0 1 0 2 9 0 0 0 1 1 1 7 2 8 7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-117287

(P2001-117287A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) IntCl.⁷

G 0 3 G 9/113

識別記号

F I

G 0 3 G 9/10

テマコード* (参考)

3 5 1

2 H 0 0 5

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-298890

(22) 出願日 平成11年10月20日 (1999. 10. 20)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 鈴木 浩介

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 望月 賢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 キャリア表面へのトナースペントがなく、被覆樹脂の膜削れがないことで、キメのある画像を形成することのできる二成分現像剤用キャリアを提供すること。

【解決手段】 少なくとも、樹脂コート膜を有するキャリアにおいて、該樹脂コート膜が熱可塑性樹脂と、グアナミン樹脂とを架橋させた樹脂成分と、帯電調節剤とを含有することを特徴とする電子写真用キャリア。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、樹脂コート膜を有するキャリアにおいて、該樹脂コート膜が熱可塑性樹脂と、グアナミン樹脂とを架橋させた樹脂成分と、帯電調節剤とを含有することを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】 グアナミン樹脂の含有量が 20～50 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】 帯電調節剤が芳香族スルホン酸または燐酸のどちらかであることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 4】 帯電調節剤の含有量がグアナミン樹脂に対し 10 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用キャリア。

【請求項 5】 少なくとも、樹脂コート膜を有するキャリアの製造方法において、該樹脂コート膜が熱可塑性樹脂と、グアナミン樹脂とを用いた樹脂成分を、架橋させた樹脂成分を用い、帯電調節剤を添付した後に架橋させることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の電子写真用キャリアを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像現像に用いるキャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に電子写真法、静電写真法等の画像形成方法においては、潜像担持体上に形成された静電潜像を現像するために、トナーとキャリアとを攪拌混合することによって得られる現像剤が使用される。この現像剤は、適当に帯電された混合物であることが要求される。一般に静電潜像を現像する方法としては、トナーとキャリアとを混合して得られる 2 成分系現像剤を使用する方法と、キャリアを含まない 1 成分系現像剤を使用する方法が公知である。前者の 2 成分系現像剤を用いた現像方式は、比較的安定した良好な画像が得られる反面、キャリア劣化やトナーとキャリアの混合比の変動が発生しやすいといった欠点がある。一方、後者の 1 成分現像剤は前者の欠点は持たないが、帯電性が安定しにくいといった不都合を有している。

【0003】 また、2 成分系現像剤を使用して静電潜像を繰り返し現像を行なう際に、現像剤中のトナーが消費されてトナー濃度が変動するため、印刷時に安定した画像を得るために、必要に応じてトナーを補給してこの変動を抑制する必要がある。一般的にトナー補給量を制御する方法として、複写機は透過性検知センサー、流動性検知センサー、画像濃度検知センサー、高密度検知センサー等を具備しているが、画像濃度検知センサーを使用するのが最近の主流である。該センサーは潜像担持体上に一定の画像パターンを現像して、反射光から画像濃度

2

を検知することによって、トナー補給量を制御する方式である。

【0004】 このような二成分系現像方式に使用される粒状キャリアは、キャリア表面へのトナーのスเปント防止、キャリア均一表面の形成、表面酸化防止、感湿性低下の防止、現像剤の寿命の延長、感光体のキャリアによるキズあるいは摩耗からの保護、帯電極性の制御または帯電量の調節等の目的で、通常適当な樹脂材料で被覆等を施すことにより固く高強度の被覆層を設けることが行なわれており、例えば特定の樹脂材料で被覆されたもの（特開昭 58-108548 号公報）、さらにその被覆層に種々の添加剤を添加するもの（特開昭 54-155048 号公報、特開昭 57-40267 号公報、特開昭 58-108549 号公報、特開昭 59-166968 号公報、特公平 1-19584 号公報、特公平 3-628 号公報、特開平 6-202381 号公報）、さらに、キャリア表面に添加剤を付着させたものを用いるもの（特開平 5-273789 号公報）などが開示されている。また、特開平 8-6307 号公報にはベンゾグアニミン- α -ブチルアルコール-ホルムアルデヒド共重合体を主成分としてキャリア被覆材に用いることが記載され、特許第 2683624 号公報には、メラミン樹脂とアクリル樹脂の架橋物をキャリア被覆材として用いることが記載されている。

【0005】 しかし、依然として耐久性に問題があり、トナーのキャリア表面へのスเปント化、それに伴う帯電量の不安定化、ならびに被覆樹脂の削れによる抵抗低下等が問題であり、初期は良好な画像を得ることができるが、コピー枚数が増加するにつれ複写画像の画質が低下するため、改良をする必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、上記従来技術に鑑みてなされたものであり、キャリア表面へのトナーのスเปントがなく、被覆樹脂の膜削れがないことで、キメのある画像を形成することのできる二成分現像剤用キャリアを提供することを目的とする。

【0007】

【発明を解決するための手段】 本発明によれば、上記目的は (1) 「少なくとも、樹脂コート膜を有するキャリアにおいて、該樹脂コート膜が熱可塑性樹脂と、グアナミン樹脂とを架橋させた樹脂成分と、帯電調節剤とを含有することを特徴とする電子写真用キャリア」、(2) 「グアナミン樹脂の含有量が 20～50 重量%であることを特徴とする前記第 (1) 項に記載の電子写真用キャリア」、(3) 「帯電調節剤が芳香族スルホン酸または燐酸のどちらかであることを特徴とする前記第 (1) 項に記載の電子写真用キャリア」、(4) 「帯電調節剤の含有量がグアナミン樹脂に対し 10 重量%以下であることを特徴とする前記第 (1) 項に記載の電子写真用キャリア」によって達成される。

50

3

【0008】また本発明によれば、上記目的は(5)

「少なくとも、樹脂コート膜を有するキャリアの製造方法において、該樹脂コート膜が熱可塑性樹脂と、グアナミン樹脂とを用いた樹脂成分を、架橋させた樹脂成分を用い、帯電調節剤を添付した後に架橋させる含有させることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項の何れかに記載の電子写真用キャリアを製造する方法」によって達成される。

【0009】以下に、本発明について更に具体的に詳しく説明する。本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために検討を続けてきた結果、少なくとも樹脂コート膜を有するキャリアにおいて、該樹脂コート膜が熱可塑性樹脂と、グアナミン樹脂とを架橋させた樹脂成分に、帯電調節剤を含有させることで、弾性を有するコート膜が得られ、これにより、現像剤を摩擦帯電させるための攪拌時に、トナーとの摩擦あるいはキャリア同士の摩擦による被覆樹脂への強い衝撃を伴う接触を吸収できるため、キャリアへのトナーのスベントを抑制することが可能になると共に、膜削れも防止することが可能になり、改善効果が顕著であることを見出した。

【0010】更に、グアナミン樹脂の含有量が20～50重量%の範囲で増減することで、コート膜の樹脂の弾性が調整可能となる。グアナミン樹脂の含有量が20重量%以下の場合、アクリル樹脂との十分な架橋反応が生じないため、耐摩耗性の改善効果が得られない。一方、50重量%以上の場合、熱可塑性樹脂との架橋反応が進み過ぎて、コート膜樹脂が硬化し過ぎとなり弾性が得られなくなるため、衝撃を吸収できなくなり十分な改善効果が得られない。

【0011】更に、帯電調節剤として特に芳香族スルホン酸または燐酸のどちらかを用いることで、グアナミン樹脂との架橋反応が好ましい状態となり、帯電の調節効果が顕著である。また、帯電調節剤としてはここで挙げたもの以外に、カーボンブラックあるいは酸性触媒を単独または併用して用いることも可能である。カーボンブラックは、キャリアあるいはトナー用として一般的に使われているものを用いることができる。酸性触媒は、触媒作用を持つものを用いることができる。例えば、完全アルキル化型、メチロール基型、イミノ基型、メチロール/イミノ基型等の反応性基を有するものであるが、これらに限るものではない。更に、カーボンブラックは抵抗調節剤の目的をも兼ねて用いることも可能である。

【0012】更に、帯電調節剤の含有量がグアナミン樹脂に対し10重量%以下であることで、改善効果が顕著である。帯電調節剤が10重量%以上の場合、グアナミン樹脂との反応が進み過ぎるため、グアナミン樹脂とアクリル樹脂との十分な架橋反応が生じなくなり、耐摩耗性の改善効果が十分得られない。

【0013】更に、キャリアの製造方法が、上記条件を用いることで改善効果が顕著である。具体的には、帯電

4

調節剤を含有させることで、樹脂との架橋反応が促進されるため、製造時の凝集の発生を抑えることが可能となり、凝集性の弱いキャリアが得られ、解砕が容易になるとともに歩留まりも向上する。但し、先にも述べたとおり、帯電調節剤の含有量はグアナミン樹脂に対し10重量%以下の範囲である必要がある。帯電調節剤が10重量%以上の場合、グアナミン樹脂との反応が進み過ぎるため、グアナミン樹脂と熱可塑性樹脂との十分な架橋反応が生じなくなり、耐摩耗性の改善効果が十分得られないという問題が生じる。

【0014】ここで用いられる熱可塑性樹脂として好ましくはアクリル樹脂で、全てのアクリル樹脂を用いることが可能であるが、Tgが20～100℃、好ましくは25～80℃であるものを用いるのがよい。Tgが20℃以下の場合、常温に於いてもブロッキングが発生するため保存性が悪く好ましくない。一方、Tgが100℃以上の場合、コート膜樹脂が硬化し過ぎとなり弾性が得られないため、衝撃を吸収できなくなり十分な改善効果が得られない。

【0015】更に、1次粒子径または2次粒子径がコート膜の厚みより大きい粒子をコート膜に含有させることも可能である。この場合、被覆膜に比べ粒子の方が凸となるため、現像剤を摩擦帯電させるための攪拌により、トナーとの摩擦あるいはキャリア同士の摩擦で、被覆樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和することができる。これにより、キャリアへのトナーのスベントを防止することが可能になるとともに、帯電発生箇所である被覆樹脂の膜削れも防止することが可能となり、改善効果が顕著である。粒子がコート膜厚よりも小さい場合、粒子は被覆樹脂中に埋もれてしまうため、効果が著しく低下する。粒子がコート膜厚の10倍よりも大きい場合、粒子と被覆樹脂との接触面積が少ないため充分な接着力が得られず、該粒子が容易に脱離してしまう。粒子含有量は、被覆樹脂に対して20～80重量%、好ましくは、30～70重量%である。その含有量が20重量%よりも少ない場合には、キャリア粒子表面での被覆樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が少ないため、被覆樹脂への強い衝撃を伴う接触を緩和する効果が充分に得られない。80重量%よりも多い場合には、キャリア表面での被覆樹脂の占める割合に比べ、該粒子の占める割合が多すぎるため、帯電発生箇所である被覆樹脂の占める割合が不十分となり、充分な帯電能力が得られない。

【0016】更に、ここで用いる粒子がアルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、酸化鉄、硫酸バリウム等で改善効果は顕著であるが、これらに限るものではない。また、これら粒子の表面を低電気抵抗物質により被覆処理したものをを用いることで、粒子表面が低電気抵抗であるため、過度なトナー帯電が抑制され、接触領域の帯電電荷が無接触のキャリア表面に移動し易く、

5

電荷交換性、帯電スピードの向上に寄与し、キャリア表面にトナー等が多少付着しても、帯電量の著しい低下を招くことはなく、改善効果が顕著である。

【0017】キャリアの芯材としては、静電潜像担持体へのキャリア付着（飛散）防止の点から小さくとも20 μm （平均粒径）の大きさのものを使用し、キャリアスジ等の発生防止など画質低下防止の点から大きくとも100 μm のものを使用する。具体的な材料としては、電

（実施例1）

アクリル樹脂溶液

〔固形分50重量%（ヒタロイド3001：日立化成社製）〕 167部

グアナミン樹脂溶液

〔固形分77重量%（マイコート106：三井サイテック社製）〕 19部

帯電調節剤溶液

〔固形分40重量%（キャタリスト4040：三井サイテック社製）〕 4.5部

トルエン

400部

ブチルセロソルブ

400部

をホモミキサーで10分間分散し、樹脂被覆形成液を調合した。芯材として焼成フェライト粉〔F-300：平均粒径；50 μm （パウダーテック社製）〕を用い、上記樹脂溶液を芯材表面に膜厚0.15 μm になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて150℃で1時間放置して焼成した。冷却後目開き100 μm の篩を用いて解砕しキャリアとした。また、解砕時には歩留まりの確認のため、篩への投入量に対する製品量を測定し、この製品率をもって歩留まりとし、目標値は95重量%以上で、この結果は表1に示す。

【0019】被覆樹脂膜厚測定は、透過型電子顕微鏡にてキャリア断面を観察することにより、キャリア表面を覆う被覆膜を観察することができるため、その膜厚の平均値をもって膜厚とした。こうして得たキャリアを、市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製imagio Color2800）にセットし、ブラック単色による300000枚のランニング評価を行なった。そして、このランニングを終えたキャリアの帯電低下量及び抵抗低下量を求めた結果を表1に示す。ここでいう帯電低下量とは、初期のキャリア95重量%に対しトナー

（実施例2）

アクリル樹脂溶液

〔固形分50重量%（ヒタロイド3001：日立化成社製）〕 135部

グアナミン樹脂溶液

〔固形分77重量%（マイコート106：三井サイテック社製）〕 38部

帯電調節剤溶液

〔固形分40重量%（キャタリスト4040：三井サイテック社製）〕 8.8部

トルエン

400部

ブチルセロソルブ

400部

をホモミキサーで10分間分散し、樹脂被覆形成液を調合した。芯材として焼成フェライト粉〔F-300：平均粒径；50 μm （パウダーテック社製）〕を用い、上

6

子写真用二成分キャリアとして公知のもの、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄、ニッケル等キャリアの用途、使用目的に合わせ適宜選択して用いればよい。

【0018】

【実施例】次に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。


5重量%の割合で混合し摩擦帯電させたサンプルを、一般的なブローオフ法〔東芝ケミカル（株）製：TB-200〕にて測定した帯電量（Q1）から、ランニング後の現像剤中のトナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記方法と同様の方法で測定した帯電量（Q2）を差し引いた量のことをいい、目標値は7.0（ $\mu\text{c/g}$ ）以下である。また、帯電量の低下の原因はキャリア表面へのトナースペントであるため、このトナースペントを減らすことで、帯電量低下を抑えることができる。抵抗低下量とは、初期のキャリアを抵抗計測平行電極：ギャップ2mmの電極間に投入し、DC200Vを印加し30sec後の抵抗値をハイレジスト計で計測した値を体積抵抗率に変換した値（R1）から、ランニング後の現像剤中のトナーを前記ブローオフ装置にて除去し得たキャリアを、前記方法と同様の方法で測定した値（R2）を差し引いた量のことをいい、目標値は2.0〔Log（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）〕以下である。また、抵抗低下の原因は、キャリアの被覆樹脂膜の削れであるため、この膜削れを減らすことで、抵抗低下量を抑えることができる。

【0020】

記樹脂溶液を芯材表面に膜厚0.15 μm になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて150℃で1時間

7

放置して焼成した。冷却後目開き $100\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し、キャリアとした。また、この時の解砕歩留まりを表1に示す。

【0021】こうして得たキャリアを、実施例1と同様、市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製m（実施例3）

アクリル樹脂溶液

〔固形分50重量%（ヒタロイド3001：日立化成社製）〕 140部

グアナミン樹脂溶液

〔固形分77重量%（マイコート106：三井サイテック社製）〕 39部

帯電調節剤溶液

〔固形分40重量%（キャタリスト4040：三井サイテック社製）〕 0.38部

トルエン

400部

ブチルセロソルブ

400部

をホモミキサーで10分間分散し、樹脂被覆形成液を調合した。芯材として焼成フェライト粉〔F-300：平均粒径 $50\mu\text{m}$ （パウダーテック社製）〕を用い、上記樹脂溶液を芯材表面に膜厚 $0.15\mu\text{m}$ になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて 150°C で1時間放置して焼成した。冷却後目開き $100\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し、キャリアとした。また、この時の解砕歩留まりを表1に示す。

（比較例1）

アクリル樹脂溶液

〔固形分50重量%（ヒタロイド3001：日立化成社製）〕 140部

グアナミン樹脂溶液

〔固形分77重量%（マイコート106：三井サイテック社製）〕 39部

トルエン


400部

ブチルセロソルブ

400部


をホモミキサーで10分間分散し、樹脂被覆形成液を調合した。芯材として焼成フェライト粉〔F-300：平均粒径 $50\mu\text{m}$ （パウダーテック社製）〕を用い、上記樹脂溶液を芯材表面に膜厚 $0.15\mu\text{m}$ になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布し乾燥した。得られたキャリアを電気炉中にて 150°C で1時間放置して焼成した。冷却後目開き $100\mu\text{m}$ の篩を用いて解砕し、キャリアとした。また、この時の解砕歩留まりを表1に示す。

8


 Color 2800）にセットし、ブラック単色による300000枚のランニング評価を行なった。そして、このランニングを終えたキャリアの帯電低下量及び抵抗低下量を求めた結果を表1に示す。

【0022】

りを表1に示す。

【0023】こうして得たキャリアを、実施例1と同様、市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製 Color 2800）にセットし、ブラック単色による300000枚のランニング評価を行なった。そして、このランニングを終えたキャリアの帯電低下量及び抵抗低下量を求めた結果を表1に示す。

【0024】

【0025】こうして得たキャリアを、実施例1と同様、市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製 Color 2800）にセットし、ブラック単色による300000枚のランニング評価を行なった。そして、このランニングを終えたキャリアの帯電低下量及び抵抗低下量を求めた結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	アクリル 樹脂	グアナミン 樹脂	帯電調節剤 (対グアナミン 樹脂溶液)	解砕 歩留り (WT%)	帯電低下量 ($\mu\text{C/g}$)	抵抗低下量 [Log ($\Omega\cdot\text{cm}$)]
実施例 1	167 部 (83.5 wt%)	19 部 (14.6 wt%)	4.5 部 (1.8wt%) (12.0wt%)	99.5	6.2	1.8
実施例 2	135 部 (67.5 wt%)	38 部 (29.3 wt%)	8.8 部 (3.52wt%) (12.0wt%)	99.7	5.7	1.6
実施例 3	140 部 (70.0 wt%)	39 部 (30.0 wt%)	0.38 部 (0.15wt%) (0.5wt%)	99.4	1.3	0.5
比較例 1	140 部 (70.0 wt%)	39 部 (30.0 wt%)		91.8	14.8	4.2

【0027】前記表1から、帯電調節剤を含有する実施例1～3の歩留まりは目標値の95wt%以上の範囲内と良好な結果が得られた。一方、帯電調節剤を含有しない比較例1の歩留まりは、目標値の95wt%以上の範囲を外れ、実用上使用できない結果となった。更に、グアナミン樹脂が20重量%以下で、帯電調節剤が10重量%以上の実施例1では、帯電低下量、抵抗低下量共に目標値の範囲内と良好な結果が得られた。更に、帯電調節剤含有率は12重量%と変わらないが、グアナミン樹脂が29重量%と20～50重量%の範囲内である実施例2でも、帯電低下量、抵抗低下量共に目標値の範囲内と良好な結果が得られ、実施例1に比べ更に改善効果が大きい。更に、グアナミン樹脂が30重量%と20～50重量%の範囲内で、帯電調節剤も0.5重量%と10重量%以下の範囲内である実施例3でも、帯電低下量、

抵抗低下量共に目標値の範囲内と良好な結果が得られ、実施例2に比べ更に改善効果が大きい。一方、帯電調節剤を含有しない比較例1では、帯電低下量及び抵抗低下量共に目標値の範囲を大きく外れ、実用上使用できない結果となった。

【0028】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかにように、本発明のキャリアは、製造時の歩留まりがよく、表面へのトナースペントが発生しないため、安定した帯電量を得られるとともに、被覆樹脂膜の削れが発生しないため、安定した電気抵抗が得られる。従って、コピー枚数が増加するにつれ複写画像の画質劣化が大幅に改善され、長期にわたり良好な画像を得ることができるという極めて優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 朝比奈 安雄
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 智美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

40 Fターム(参考) 2H005 BA06 BA07 BA11 CA15 CA17
DA01 DA10 EA07 FA01